

電子顕微鏡によるピンポイント微細組織解析技術

Pin-point Microstructure Characterization Technique by Transmission Electron Microscopy

杉山 昌章^{*(1)} 重里 元一^{*(2)} 池松 陽一^{*(3)}
 Masaaki SUGIYAMA Genichi SHIGESATO Yoichi IKEMATSU

抄 録

電子顕微鏡技術の進歩に伴い、鉄鋼材料に対してナノレベルでの組織・構造解析が可能になり、微細析出物や粒界などの状態が精度よく調べられるようになってきた。この技術を実用鋼材に適用するためには、そのマクロからナノまでの組織解析の一貫性が課題であったが、集束イオンビーム技術とその装置内にマニピュレータを導入することで、ピンポイントでの微細組織解析技術を確立することができた。実用鋼への応用例として、めっき表面の構造解析例と鋼材内部で変態起点となる析出物の解析例を示し、めっき表面の品質課題や溶接部組織の微細化技術に対して、ナノレベルの視点からの材料設計が可能になったことを示した。

Abstract

With progress of transmission electron microscopy, the characterization for microstructures of steel products has been extensively carried out on a nano-scope view point, resulting in the detailed understanding for properties concerning with fine precipitations and a grain boundary in steels. The next subject for the techniques to apply the industrial use is to analysis the microstructure with the consistency in a whole range from macroscopic to nanoscopic. Due to answer this problem on a view point of microstructure analysis, the focused ion beam techniques with extraction technique of micro-scaled samples have been established. As one of applications for steel characterizations, a crater microstructure on galvanized steels was investigated by these techniques. The specific precipitate analysis technique to explain the intra-granular ferrite transformation mechanism was also described.

1. 緒 言

圧延や熱処理技術などを高度に制御して造り出される現在の鉄鋼材料は、数m以上の大きな構造体として、優れた強度や様々な機械的特性を発現するが、材料組織学的にみると、平均的には一様な組織を有している場合でも、局所的には複雑な組織を呈していることが多い。これは同じように水をかけて冷却しても、局所的にはその冷却速度が異なり、結果として、例えば得られる組織も異なる等の理由による。そしてこの組織学的な僅かな変化が材料全体の強度劣化特性を支配し、また腐食特性や疲労特性等、何か発生起点に支配される現象に対しても重要な役割を果たすであろうことは容易に想像することができる。

鉄鋼材料は、このような局所的な組織学的差異を十分に認識した上で、平均的に高いポテンシャルを有する組織を造り上げ、広く社会基盤材料として使われているのである。そして、この強度特性や耐疲労性、耐腐食性ほか、さまざまな物性を支配する現象の指導原理明瞭や、鉄鋼製品としての品質保証の側面から、透過電子顕微鏡技術が、これまでのその技術的な進歩を土台として材料組織解析技術として幅広く活用されている。特にナノメートルレベルに電子線束を細束化させて、構造解析や元素分析が可能な透過電子顕微鏡技

術が汎用的に使われるようになり¹⁾、材料の持つ本質的な特性がより明確になってきた。

ところで、このような原子レベルの解析技術が汎用化されるにつれて必然的に問題となってくるのは、観察している領域、あるいは対象物が、マクロな現象と本当に相関を有しているかどうかということである。1ナノメートルは1ミリメートルの百万分の一であり、この百万倍以上のレンジにおいて、観察している現象の統一性が確保されなければ、正しく実用鋼材を評価、解析することができない。

透過電子顕微鏡技術が進歩すればするほど、実用材料の研究においては、このスケールにおける問題点がより顕在化してきた。そこでこの数年間は、透過電子顕微鏡で観察すべき測定部位の抽出技術の開発に最も注力し、イオンビームを用いた試料加工技術、さらには、ミクロンサイズのマニピュレータ技術を活用した、新しい電子顕微鏡用の試料作製技術を確立した。その分析装置技術の基本原理は、半導体技術分野の超微細加工技術に基づくもので、これらを鉄鋼材料に適した形で有効に活用できるように、分析装置メーカーとも密接な情報交換を行いながら、ピンポイント微細組織解析技術を汎用化させた。そこで本論文では、鉄鋼材料に対するこの技術開発のポイントを紹介することを目的とする。

^{*(1)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博
 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2238

^{*(2)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員

^{*(3)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博

2. 集束イオンビーム加工技術と走査イオン顕微鏡の活用例

従来の透過電子顕微鏡用の試料作製技術は、電解研磨法やマイクロトーム法、さらにはアルゴンイオンミリング法などが主流であった²⁾。そのため、様々な表面処理皮膜や腐食皮膜などの形態を断面方向から組織観察するには、二枚の観察対象とする試料表面を互いに貼り合わせ、その断面をアルゴンイオンミリング法で薄片化するクロスセクション法を用いていた。前回の解析技術特集において、このような断面組織観察やダイナミックな動的組織観察が、次の鉄鋼材料組織解析技術として重要になることを報告してきたが³⁾、その後の技術発達の中で、集束イオンビーム(Focused Ion Beam: 以下FIBと略す)加工技術という全く新しい試料作製技術が半導体分野で普及し始め⁴⁾、この技術の実用鉄鋼材料への応用技術開発に着手した。

特に、その酸化物や有機物と鋼板とを同時に同じように薄片化できる利点に着目し、表面処理鋼板や、スケール等の高温酸化物、また腐食皮膜などの複雑な鉄鋼材料の表層部組織に対して、その断面組織解析技術の開発を目指した。図1にGaイオンビームを用いて溝型加工を行い、その断面組織を観察する模式図を示した。Gaイオンビームを垂直に試料表面に入射させることで、スパッタリングの原理で鉄原子を弾き飛ばし、また試料内でカスケード衝突を引き起こし、原子レベルで鉄試料が削られていく。鉄のおよその研磨速度は $0.2 \mu\text{m}^3/\text{s}$ である。この時、表面から中性原子が飛び出すと同時に二次電子も飛び出すので、この二次電子に相当するエネルギーの電子を主に検出し走査イオンビームと同期させることで、走査イオン顕微鏡像を得ることができる。

この方法で従来の走査電子顕微鏡と同じように組織観察ができるが、照射イオンが電子より重いGaイオンであるために侵入深さが浅く、結晶方位に敏感なチャンネルリングコントラストを形成するため、走査電子顕微鏡ではコントラストが明瞭でなかった鉄多結晶の結晶粒や、質量の違う微細な酸化物などを簡単に識別できるという長所を持っている。

走査イオン顕微鏡像を生かした三次元的な組織解析に対する結果の一例を写真1に示す。鉄鋼材料では、熱延鋼板の巻き取り過程で内部酸化したり、Siなどの含有量が高い場合は、高温でも内部酸化を起こすが、プロセス制御の観点からどのような内部酸化層が形成されているかを知ることは重要である。写真1は、特に表面に近い

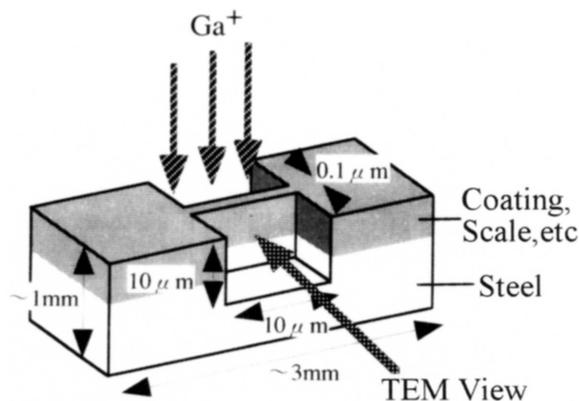


図1 集束イオンビーム照射による試料加工の模式図
Schematic diagram of focused ion beam fabrication

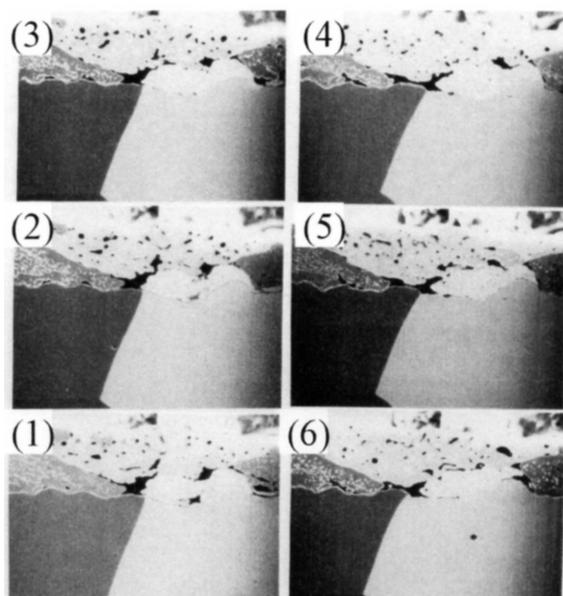


写真1 鉄鋼表層部の内部酸化層の形態を示す走査イオン顕微鏡像の連続断面組織写真。(1)から(6)は $1 \mu\text{m}$ 幅で加工。

Continuous scanning ion micrographs showing the microstructure of internal oxidation near a steel surface. Cross sections from (1) to (6) are fabricated by a width of $1 \mu\text{m}$.

粒界近傍で内部酸化を起こしている鋼材に対し、ある断面組織を観察後、さらにその観察面に垂直方向にGaイオンビームで約 $1 \mu\text{m}$ ずつ削りながら観察した連続写真である。

酸化物は鋼に比べて軽いので二次電子の発生量が少なく、写真上で黒く見える部分が内部酸化層である。粒界の三重点を中心にアメーバ状に分布している酸化物層の形態がよく分かる。なお、これらは連続的な断面写真であり、コンピュータ上で画像再構築をすれば、まさに立体的な酸化物の分布が可視化できることになる。このような手法は、内部酸化層のみならず、鋼材内部の析出物、或いは表面近傍のクラックなどに同様に適用することができ、FIB技術を活用すると、局所的ではあるが、特定領域の立体構造を調べることが可能になりつつある。

3. 磁性材料に適したマイクロサンプリング技術の確立

FIB技術は、鉄鋼材料の三次元的な微細組織構造を観察するだけでなく、金属間化合物/鋼板、無機材料/鋼板というような異種材料の組合せに対しても、大きなスパッタリング効率の差が現れずにほぼ均一な厚みで薄片化できる特徴を持つ。そこで鉄鋼材料にこの手法をそのまま適用した場合は、特定領域のマイクロ組織観察という点では優れた効果を挙げる。しかしながら一方で、分析電子顕微鏡技術という観点からは、幾つかの制約を受けることが判った。

その一つは、鉄鋼材料の有する磁性に起因する問題である。電子顕微鏡内での非点収差補正が非常に困難になり、電子線を 1nm 径に絞ることが難しくなり、結果として電子顕微鏡の本来の能力を活かせないことが判った。さらにエネルギー分散型X線分光(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: 以下EDSと略す)法による元素分析を試みた場合、薄片部以外の厚い部位からの特性X線の発生を阻止できずに、その分析値の定量性に問題が生じることが知られている⁵⁾。そこで本研究では、FIB法の利点をさらに活かした新しい試料作製技術としてマニピュレータをFIB内で操作する技術⁶⁾に着目した。一

般には、マイクロサンプリング法と呼ばれている方法である。

このマニピュレータを活用した試料の抽出手順を写真2に示す。写真2(a)(b)はマイクロレベルでは種々の組織を有する鋼材表面において、ある特定領域の微細構造を調べる目的でその部分に幅4 μm 、長さ10 μm 程度にタングステン(W)保護膜を成膜させる工程である。組織を観察しながら特定位置を限定するので、この段階で、マクロな現象(組織異常)とミクロな解析技術を結びつけることができる。次にそのW保護膜の周辺部を溝型に削る。

この段階の試料を傾斜して観察した走査イオン顕微鏡像を写真3(a)に示す。すでにその断面組織、ここでは鋼板部の結晶粒界の形態がよく観察でき、この段階でミクロンレベルで材料組織の変化を

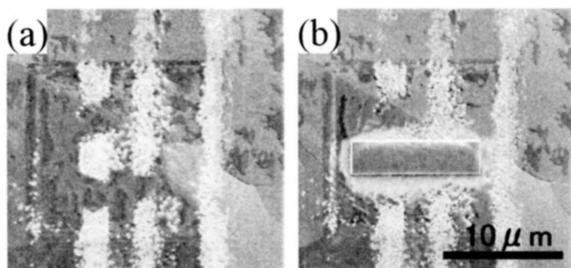


写真2 めっき鋼板表面の走査イオン顕微鏡像(a)とW保護層の形成(b)
Scanning ion micrographs indicating the W protective layer deposition process

(a) Interesting surface morphology of steel and (b) W protective layer deposited on the surface in a FIB

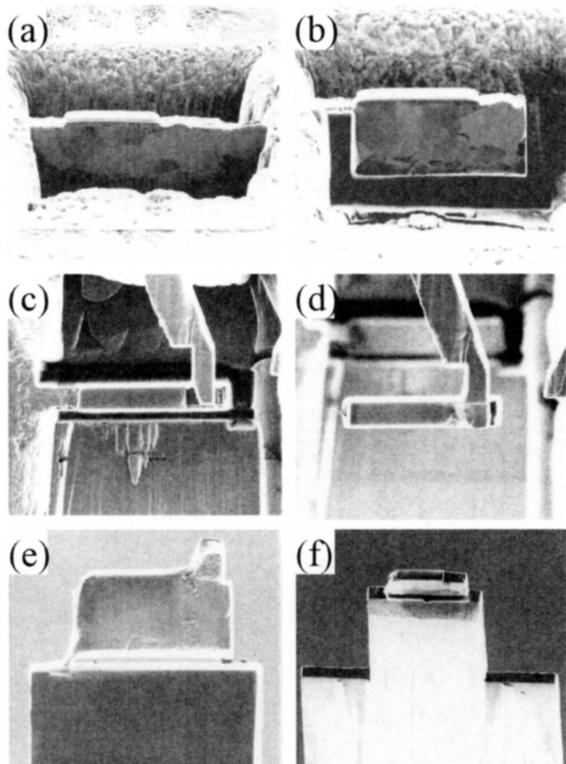


写真3 マニピュレータを用いた特定部位のピックアップ手順

A series of scanning ion micrographs showing the micro-sampling process

(a) First fabrication of surrounding areas of the target, (b) The tiny sample picked up is prepared, (c) Binding a manipulative needle to the sample, (d) Picking up the sample, (e) Touch down the sample to a TEM sheet, (f) Final fabrication of extracted sample

詳細に観測することが出来る。次にその抽出する試料の端部を加工後、底部を切り出し、写真3(b)のように小さなブリッジを介して宙に浮いた状態の試料を作る。次にW保護膜の横に写真3(c)に示すようにマニピュレータを接着する。この接着方法は、 WCO_2 結晶を約60 $^\circ$ で昇華させ、目的位置にガス状に吹き付けた後に、同部分をGaイオンビームで走査する。この時、気相化学反応が起こり、原子状のWが非晶質膜として目的位置に堆積し、接着効果や保護膜効果を発現する。

次に写真3(d)に示すように掘り出した微細なサンプルをマニピュレータ操作により鋼材表面より持ち上げる。これを別途用意した電顕用支持台に写真3(e)に示すように据え付け、その底端部を再びW層で接着する。支持台に載せて斜めから観察したものが写真3(f)である。この時、目的に応じてさまざまな形状の支持台に載せる。写真3(f)は薄い支持台を用いて、元素分析時の不要な壁への照射効果による不要X線の強度を抑制したものである。最後に、中心部をFIB加工により透過電子顕微鏡で観察できる厚さに薄片化する。一連の作業が数時間、また最後の仕上げ加工は1時間以内で完了するため、イオンビームによる試料部位加熱やダメージ効果を減じる上でもマイクロサンプリング法は効果が高い⁷⁾。

鉄鋼材料に対するこの技術の適用により、数cmサイズの鋼材から直接数十 μm の電子顕微鏡用試料が抽出できるようになり、また抽出すべき組織は二次電子像で確認できるため、光学顕微鏡や走査電子顕微鏡(SEM)で確認したマクロな組織と、透過電子顕微鏡で観察するナノレベルの組織を容易にピンポイントで対応づけることができるようになり、百万倍にわたるサイズレンジでの組織評価の統一性が保たれるようになった。

4. ピンポイント試料作製技術とナノレベル組織解析

ピンポイント試料作製技術の確立により、鉄鋼材料の品質を左右するさまざまな現象に対する解析能力が飛躍的に向上した。いくつかの例を示す。自動車用鋼板としてよく使われる合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、そのZnめっきと鋼板との合金化反応により表面に多数のクレータが生じることが知られている。これらは成形時に油だまりとなり効果を発揮したり、不均一に分布すると表面模様として品質の劣化につながったり様々な役割を有していると考えられている。そこでこのクレータの発生機構を、ピンポイント試料作製技術により検討した⁸⁾。

写真4(a)にこのクレータの概観を示す写真、および写真上のXと記載した位置の断面組織を観察した走査イオン顕微鏡像を写真4(b)

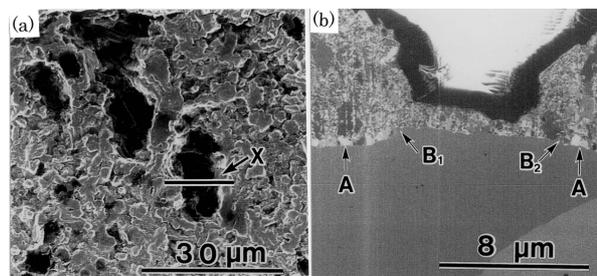


写真4 合金化溶融亜鉛めっき表面のクレータ(a)とそのX位置の断面組織(b)

Morphology of craters formed on the galvanized steel observed by a scanning ion microscope

(a) The top view of craters, and (b) The cross-section view of the crater noted by line X in photograph (a)

に示す。写真上でB₁とB₂の間がクレータの底部に対応する。ここで写真中にAと記載した結晶粒群は、このB₁とB₂の間には存在しない。透過電子顕微鏡観察と併せて、このAで記載した結晶粒はFe-Zn合金化相(相)であることが判り、合金化反応の後期に生成する相がクレータ底部では存在していないことが判った。即ち、クレータの底部を狙ってピンポイントで電子顕微鏡試料を作製し、透過電子顕微鏡で観察すれば、写真5に示すように、合金化めっき層と鋼板との界面層として知られる相の生成がなく、積層欠陥を有するFe-Zn合金化相(相)のみが形成されていることが明瞭に判る。この結果は多くのクレータで同じであり、相はめっき密着性と相関を持つことから、クレータの密度もまためっき密着性と相関を有する可能性を示唆している。

さらに、その相と鋼板との界面に対して、めっき反応の初期過程で形成されるFe-Alバリア層の分解した痕跡と推定されるAl原子が数十nmにわたり存在していることが図2に示すように確認された。これらの結果より、図3に示すように、クレータの形成が合金化反応の遅延過程として説明できることを示し、鋼板製造における品質向上へとこれらの知見を活用展開している。

もう一つの応用例として、溶接部の結晶粒微細化技術への適用を示す。新日本製鐵では、Ti₂O₃⁹⁾を始めとする酸化物を利用して、

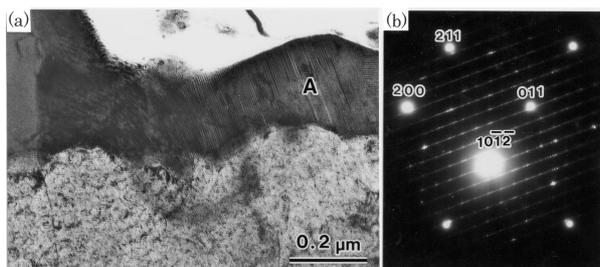


写真5 合金化溶融亜鉛めっき表面のクレータ底部の断面組織を示す透過電子顕微鏡写真(a)と結晶粒Aからの電子回折図形(b) Transmission electron micrograph showing (a) A bright field image of the cross-sectional microstructure around a bottom of the crater, and (b) The selected area diffraction pattern taken from the crystal noted A in the photograph. The diffraction pattern is identified to be the ζ -phase.

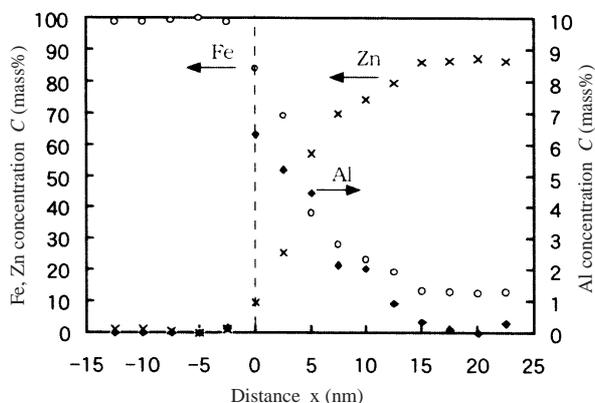


図2 合金化溶融亜鉛めっき表面のクレータ底部の相と鋼板界面部に沿って測定したFe, Zn, Alの元素濃度変化。距離の負側が鋼板 Change of Fe, Zn and Al concentration along the interface between α -phase and the steel, measured by EDS analysis. The positive values correspond to the distance from the interface to the galvanizing phase.

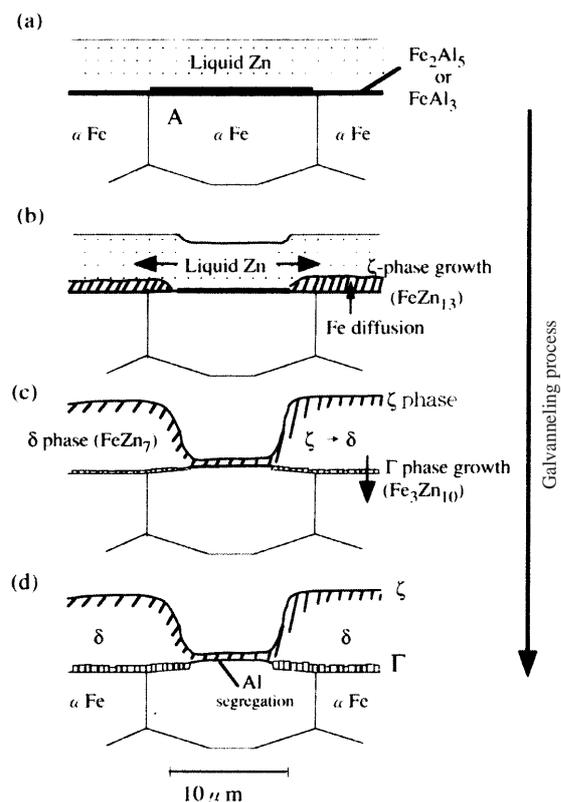


図3 合金化溶融亜鉛めっき反応で形成されるクレータのモデル図 Schematic diagram indicating the model for the formation of a crater during the galvanizing process

変態時にフェライト組織が微細化されることを見出し、その変態機構について様々な視点から検討してきた¹⁰⁾。そしてフェライト変態の起点となる析出物の支配因子解明が必須の課題であったが、すべての析出物が起点となるわけではないので、鋼中に分散している析出物をランダムに解析するわけにはいかなかった。ここでピンポイントの解析技術が効力を発揮し、変態起点となっている析出物を予め走査電子顕微鏡により見つけておき、その断面組織を透過電子顕微鏡で観察する技術手法を確立した。

その観察例の一つを写真6に示す。写真6(a)は、ある結晶粒の中で、析出物を起点に微細にフェライト変態した組織を示す走査電子顕微鏡像であり、この析出物を、透過電子顕微鏡で詳細に調べると、析出物は単一相ではなく複合析出物であり、薄いMnS層の殻が形成されていることが判った。このMnSとフェライト界面に注目し、EDS元素分析を行なったところ、写真6(c)に示すようにフェライト側に数十nm程度に渡ってMnの欠乏領域が形成されている。Mnは形成元素であり、鋼中のMn濃度の局所的な低下がフェライト変態点を数十度高め、結果としてMnS周辺部で優先的に変態が開始したものと考えられる。種々の熱処理条件下で同様な実験を行い、かつMnとSの鋼中での拡散挙動に基づく定量計算よりMn欠乏層の生成量を見積もり、このMn欠乏効果が粒内からの変態の主要な支配因子であることを突き止めている¹¹⁾。

5. 結 言

マニピュレータを組み合わせたFIB技術、及び走査イオン顕微鏡技術を確立したことで、従来の光学顕微鏡や走査電子顕微鏡による組織観察結果と、透過電子顕微鏡による解析技術をピンポイントで

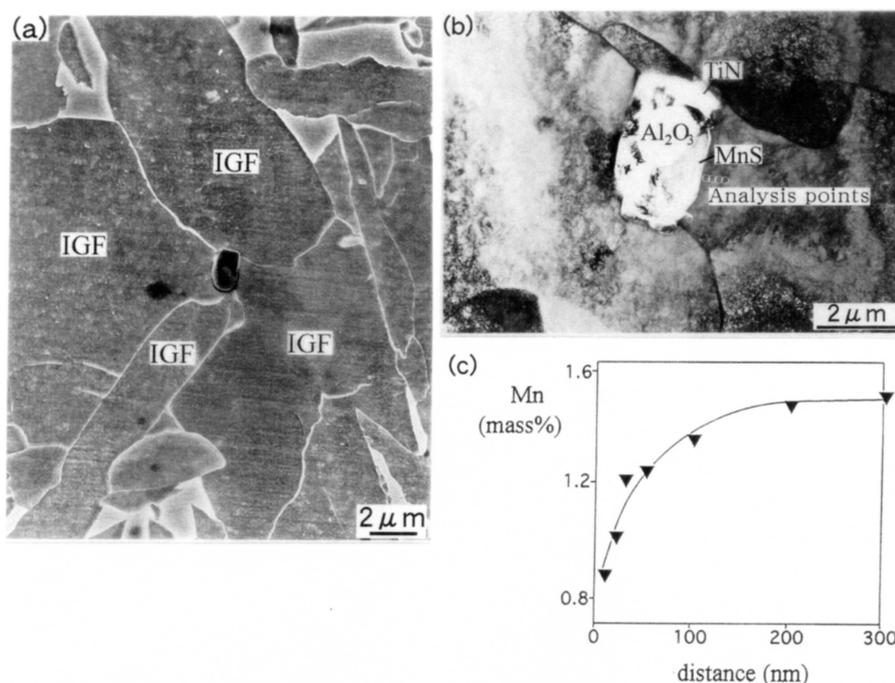


写真6 フェライト粒内変態起点となる析出物を示す走査電子顕微鏡像(a)と、その析出物の断面組織を示す透過電子顕微鏡像(b)、さらに複合析出物中のMnS部分とフェライト界面でのMn欠乏領域の存在を示すEDS分析結果(c)

Characterization of the precipitate showing the intra-granular transformation

(a) Scanning electron micrograph of the precipitate and intra-granular transformed ferrites, (b) Cross-sectional transmission electron micrograph of the precipitate, and (c) The change in Mn concentration in a region near interface of MnS measured by EDS analysis

合致させることができるようになった。この結果、実験室レベルでの材料設計はもちろんのこと、実用鋼材における様々な課題にナノレベルの材料組織解析技術を適用できるようになり、基礎研究と応用研究の距離を短縮させることができたと考えている。

今後は、ナノレベルの解析技術によって新しく発見された知見を、如何に早期に製品開発へと応用させるのか、また製品品質に直結する様々な複雑な現象を、如何に基礎的な観点から解決していくのか、第一線の現場技術と基盤技術をより密接に連携させることで応えていくことであろう。

参考文献

- 丸山直紀 植森龍治 森川博文:新日鉄技報 (359) 6(1996)
- 仲井清真ほか:電子顕微鏡法の実践と応用写真集 東京 丸善 2002 p.12
- 杉山昌章:新日鉄技報 (359) 1(1996)
- 石谷 亨:電子顕微鏡 32(1) 28(1997)
- Saito, M. et al.:Jpn. J. Appl. Phys. 37 335(1998)
- Onishi, T. et al.:Proc. 25th Int. Symp. Testing and Failure Analysis. Santa Clara, 1999, p.449
- 杉山昌章:電子顕微鏡 37(3) 167(2002)
- 杉山昌章 岡田守弘 高田良久 末広正芳:日本金属学会誌 65(5) 397(2001)
- 大北 茂 若林正邦 本間弘之 山本広一 松田昭一:製鉄研究 (327) 9(1987)
- 荻林成章:新日鉄技報 (351) 64(1993)
- 重里元一 杉山昌章 栗飯原周二 植森龍治 富田幸男:鉄と鋼 87(2) 23(2001)